

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-262247

(43)Date of publication of application : 26.09.2001

(51)Int.Cl. C22C 1/00  
C22C 1/02  
C22F 1/02  
C22F 1/06  
// C22C 23/00  
C22F 1/00

(21)Application number : 2000-073649

(71)Applicant : DOWA MINING CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.2000

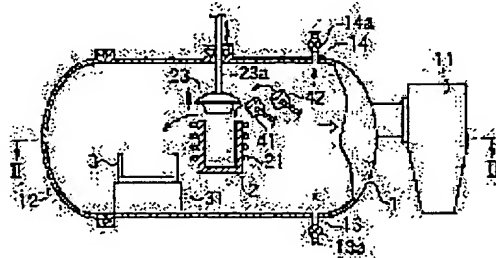
(72)Inventor : HIRATA AKITSUGU  
SAGAWA TORU

## (54) METHOD FOR PRODUCING MAGNESIUM SERIES HYDROGEN STORAGE ALLOY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce a magnesium series hydrogen storage alloy small in the amount of magnesium to be evaporated, free from compositional deviation and having excellent capacity at a high yield.

**SOLUTION:** The inside of a high-frequency heating system crucible 2 is charged, as the raw material, with transition metal as the main components and, if required, the group 1 or 2 metal as addition metal, on the other hand, the inside of a ladle-shaped vessel 41 is charged with magnesium as the main components, further, if required, the inside of the ladle-shaped vessel 41 is charged with the group 1 or 2 metal to be added afterward, subsequently, the crucible 2 is heated to heat transition metal, or the like, as the raw material to a temperature not higher than the melting point thereof and also not lower than the melting point of magnesium, thereafter, magnesium, or the like, in the ladle-shaped vessels 41 and 42 are charged and added thereto, they are held for a prescribed time and are brought into reaction with the raw material, and next, the molten metal is poured into a mold 3 and is cast to obtain the magnesium series hydrogen storage alloy.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも主成分となる遷移金属とマグネシウムとを加熱して反応させることによって、マグネシウムと遷移金属とを主成分とするマグネシウム系水素吸蔵合金を製造するマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法において、

前記マグネシウムと遷移金属とを加熱して合金化する際に、主成分の遷移金属をその融点以下でかつマグネシウムの融点以上の温度まで加熱した後に主成分のマグネシウムを添加して合金化することを特徴とするマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項2】 前記遷移金属が、Ni、Cu、Fe、Cr、Mn、Zn又はCoのいずれか1以上であることを特徴とする請求項1に記載のマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項3】 前記マグネシウムの添加温度が、650℃～1100℃であることを特徴とする請求項1又は2に記載のマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項4】 前記マグネシウムと遷移金属との反応を不活性ガス雰囲気下で行なわせることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項5】 原料として、主成分の遷移金属及びマグネシウムの外に、1族(1A族)、2族(2A族)の元素のいずれか1以上を添加することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項6】 前記1族元素が、Li、Na又はKのいずれか1以上であることを特徴とする請求項5に記載のマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法。

【請求項7】 前記2族元素が、Be、Ca、Sr又はBaのいずれか1以上であることを特徴とする請求項5に記載のマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池電極、水素貯蔵、ヒートポンプを用いた熱利用システムあるいは水素精製等に利用できるマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】マグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法としては、特開平6-306504号公報に記載の方法が知られている。この公報記載の方法は、ハライド系フラックス介在下でマグネシウムを溶解し、合金化元素の添加とともに追加フラックスを加えて溶解し、さらに铸造するときに六弗化硫黄ガスと炭酸ガスとの混合ガスをその反応雰囲気中に流すことにより、大気中で製造するものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従

来の方法は、フラックス添加により、マグネシウムの蒸発及び酸化をある程度防止できるが、製造される合金中にフラックス成分が溶け込んでしまうという問題がある。フラックス等の不純物の混入は吸蔵量の低下や不活性化等の原因となるおそれが高い。

【0004】一方、フラックスを用いずに、マグネシウムと遷移金属とを不活性ガス雰囲気中で同時に仕込み、加熱融解した場合には、マグネシウムが蒸発する時間が長くなってしまいうので、マグネシウムの蒸発量が多くなってしまい、組成ずれをおこしてしまう。

【0005】マグネシウムの蒸発時間を少なくするために、遷移金属の溶解後にマグネシウムを添加することも考えられる。しかし、一般に、遷移金属の融点は高い。例えば、ニッケルの融点は1455℃である。この高い温度になった時点でマグネシウムを添加して反応させると、マグネシウムの蒸発する時間は短くできるが、温度が高いために逆にマグネシウムの蒸発量は多くなってしまふ。

【0006】本発明は、上述の背景のもとでなされたものであり、マグネシウムの蒸発量が少なく、組成ずれがなく、優れた性能を有するマグネシウム系水素吸蔵合金を歩留まりよく製造することができるマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上述の課題を解決するための手段として、第1の手段は、少なくとも主成分となる遷移金属とマグネシウムとを加熱して反応させることによって、マグネシウムと遷移金属とを主成分とするマグネシウム系水素吸蔵合金を製造するマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法において、前記マグネシウムと遷移金属とを加熱して合金化する際に、主成分の遷移金属をその融点以下でかつマグネシウムの融点以上の温度まで加熱した後に主成分のマグネシウムを添加して合金化することを特徴とするマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法である。第2の手段は、前記遷移金属が、Ni、Cu、Fe、Cr、Mn、Zn又はCoのいずれか1以上であることを特徴とする第1の手段にかかるマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法である。第3の手段は、前記マグネシウムの添加温度が、650℃～1100℃であることを特徴とする第1又は第2の手段にかかるマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法である。第4の手段は、前記マグネシウムと遷移金属との反応を不活性ガス雰囲気下で行なわせることを特徴とする第1～第3のいずれかの手段にかかるマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法である。第5の手段は、原料として、主成分の遷移金属及びマグネシウムの外に、1族(1A族)、2族(2A族)の元素のいずれか1以上を添加することを特徴とする第1～第4のいずれかの手段にかかるマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法である。第6の手段は、前記1族元素が、Li、Na又はKのいずれか1以上で

あることを特徴とする第5の手段にかかるマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法である。第6の手段は、前記2族元素が、Be、Ca、Sr又はBaのいずれか1以上であることを特徴とする第5の手段にかかるマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法である。

【0008】第1〜第3の手段によれば、マグネシウムと遷移金属とを加熱して反応させる際に、主成分の遷移金属をその融点以下でかつマグネシウムの融点以上の温度まで加熱した後に主成分のマグネシウムを添加して反応させるようにしたことにより、均一な組成を維持しつつ、マグネシウムの蒸発する温度を低く抑え、かつ蒸発時間を短くできるので、マグネシウムの蒸発量を少なくできる。このときの温度をマグネシウムの融点以上とするのは、それ以下であると、マグネシウムと遷移金属との反応速度が遅く、組成も均一に制御しにくいのである。また、遷移金属の融点以下の温度にするのは、この温度を原料の遷移金属の融点以上にすると、溶湯組成は均一に制御しやすくなるが、マグネシウムの蒸気圧が高くなって、マグネシウムの蒸発量が多くなってしまからである。第2の手段によれば、比較的水素吸蔵能に優れたマグネシウム系水素吸蔵合金が得られる。第3の手段によれば、マグネシウムの添加温度を、650℃〜1100℃としたことにより、マグネシウムの蒸発を抑えながらも均一な合金を得ることができる。第4の手段によれば、マグネシウムと遷移金属との反応を不活性ガス雰囲気下で行なわせることにより、溶湯の酸化を防ぎ、マグネシウムの蒸発も抑えることができる。第5の手段によれば、電気陰性が低く水素との結合力が強いけれども、マグネシウムよりも蒸気圧が高いために合金化が困難な1族(1A族)、2族(2A族)の元素を含んだ合金を得ることができ、合金の特性を幅広く制御することができる。第6の手段によれば、Li、Na又はKのいずれか1以上を添加することにより、得られる合金の特性を容易に制御することができる。第7の手段によれば、Be、Ca、Sr又はBaのいずれか1以上を添加することにより、得られる合金の特性をより容易に制御することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】図1は本発明の実施の形態にかかるマグネシウム系水素吸蔵合金を製造する際に用いる真空溶解炉の構成を示す縦部分断面、図2は本発明の実施の形態にかかるマグネシウム系水素吸蔵合金を製造する際に用いる真空溶解炉の構成を示す横部分断面である。以下、これらの図面を参照にしながら実施の形態にかかるマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法を説明する。

【0010】図1に示されるように、真空溶解炉は、真空チャンパー1と、この真空チャンパー1内に設けられた高周波加熱方式のるつぼ2、鑄型3及びひしゃく状容器41、42等で構成されている。

【0011】真空チャンパー1は、内部を真空排気する

ための真空ポンプ11を有し、また、るつぼ2に原料を供給したり、鑄型3から鑄込まれた水素吸蔵合金を取り出したりするための開閉自在の扉12を有している。さらに、Ar等の不活性ガスを導入できる不活性ガス導入パイプ13及び不活性ガスをフロー雰囲気形成するための気体排出パイプ14を有している。なお、これらパイプには、パイプの導通を開閉できるコック13a、14aがそれぞれ設けられている。

【0012】るつぼ2は、遷移金属とマグネシウムとを、あるいは必要に応じてこれらと1族、2族元素とを反応させる加熱炉であり、カーボン(C)やMgOの焼結体等で構成された上部に開口部を有する容器であり、外周部には高周波加熱するための誘導コイル21が設けられている。また、るつぼ2は、支持腕22に取り付けられている。図2に示されるように、支持腕22は真空チャンパー1の壁部を気密を維持しながら貫通して回転自在に取付られている。これにより、外部から支持腕22を回転操作することにより、るつぼ2を回転して内部の溶解物を鑄型3に注ぎ込むことができるようになって

【0013】さらに、るつぼ2の上部開口部は、必要に応じて蓋体23によって密閉できるようになっている。この蓋体23は、支持棒23aに取付られ、この支持棒23aは、真空チャンパー1の壁部を気密を維持しながら貫通しつつ上下動自在に取付られている。これにより、外部から支持棒23を上下操作することにより、蓋体23を上下させてるつぼ2の上部開口部を密閉し、また密閉を解除できるようになっている。

【0014】鑄型3は、るつぼ2で溶解反応した合金を鑄込んで所定の形状の水素吸蔵合金に形成するものであり、銅(Cu)、カーボン(C)等で構成され、鑄型台31上に設置される。

【0015】ひしゃく状容器41及び42は、それぞれ操作棒41a、42aに取付られ、これら操作棒41a、42aは真空チャンパー1の壁部を気密を維持しながら貫通して回転及び前後動自在に取付られている。これにより、外部から操作棒41a、42aを回転及び前後操作することにより、ひしゃく状容器41、42に装填されている原料をるつぼ2に投入できるようになっている。なお、図示しないが、真空チャンパー1には、内部を観察しながらるつぼ2やひしゃく状容器41、42等を操作できるように、観察窓が設けられている。

【0016】上述の真空溶解炉を用いて次のようにして製造する。

(1) 原料の準備

るつぼ2に主成分たる遷移金属、並びに、必要に応じて添加金属を所定の仕込み量だけ装填する。また、ひしゃく状容器41にマグネシウムを所定量装填する。さらに、必要に応じて、ひしゃく状容器42に後から添加する添加金属を所定量装填しておく。るつぼ2及び/又は

ひしゃく状容器42に添加金属を装填するのは、必要な場合だけである。すなわち、製造する水素吸蔵合金の組成が遷移金属とマグネシウムとのみでなるものである場合には装填の必要がないことは勿論である。

【0017】遷移金属は、Ni、Cu、Fe、Cr、Mn、Zn又はCoのいずれか1以上である。仕込み量は、合金になったときに、予定した組成になるような量であり、原料全体に対して、遷移金属が60at%以下になる量とする。遷移金属を60at%以上にする、遷移金属の溶解に1100℃(Mgの沸点)以上の温度が必要となり、Mgの蒸発量が著しく増加してしまうからである。遷移金属の純度は、99.9%以上、形態は、粒状、板状、インゴット状のいずれでもよい。

【0018】マグネシウムの仕込み量も、合金になったときに、予定した組成になるような量であり、マグネシウムとそのほかの添加金属(1族、2族の元素)との合計が、原料全体に対して、40~100at%になる量とする。マグネシウムの純度は、99.9%、形態は、粒状、板状、インゴット状のいずれでもよい。

【0019】るつば2又はひしゃく状容器42に装填する添加金属は、Cu、Fe、Cr、Co、Mn、Zn、Li、Na、K、Be、Ca、Sr、Ba等の遷移金属、1族、2族元素のいずれか1以上である。仕込み量は、合金になったときに、予定した組成になるような量であり、原料全体に対して、添加金属が0~30at%になる量とする。添加金属の純度は、99.9%、形態は、粒状、板状、インゴット状のいずれでもよい。

【0020】(2)真空溶解炉内の雰囲気置換  
上記原料の装填が終了したら、真空チャンバー1の扉12を閉め、真空チャンバー1内部を真空ポンプ11によって真空度が50Pa以下になるまで真空排気する。次に、コック13aを開き、パイプ13を通じてAr、He等の不活性ガスを真空チャンバー1内に導入する。真空チャンバー1内が不活性ガスで満たされて大気圧になったら、コック14aを開き、真空チャンバー1内を不活性ガスフロー雰囲気にする。ガスフロー量は、雰囲気中の酸素ガス濃度が50ppm以下に保持できる流量とする。

【0021】(3)加熱反応  
上記真空チャンバー1内の置換行なって不活性ガスフロー雰囲気にしたら、誘導コイル21に高周波電力を印加し、るつば2内の原料を加熱して所定の昇温速度で設定温度まで昇温する。設定温度は、マグネシウムの融点(650℃)以上で、かつ、遷移金属の融点以下の温度とする。設定温度になったら、ひしゃく状容器41のマグネシウムと、必要に応じてひしゃく状容器42の添加金属とをるつば2内に投入し、投入後、できるだけ速やかに蓋体23でるつば2を密閉状態にする。そして、その温度で所定の保持時間だけ保持し、反応を行なわせる。

【0022】このときの温度をマグネシウムの融点以上とするのは、それ以下であると、マグネシウムと遷移金属との反応速度が遅く、組成も均一に制御しにくいからである。また、遷移金属の融点以下の温度にするのは、この温度を原料の遷移金属の融点以上にすると、溶湯組成は均一に制御しやすくなるが、マグネシウムの蒸気圧が高くなって、マグネシウムの蒸発量が多くなってしまふからである。また、蓋体23でるつば2を密閉するのは、マグネシウムがるつば23の外に拡散することを防止し、かつ、その蒸発量を可能な限り少なくするためである。

【0023】昇温の好ましい設定温度は、Mg量が80at%以上の場合には、650℃~800℃の範囲とする。この場合には800℃以下でもマグネシウムの融点である650℃以上であれば溶解が可能であり、一方、800℃以上ではMgの蒸発量が著しく増加してしまうからである。また、Mg量が60~80at%の場合には、900~1000℃とする。900℃以下では遷移金属が完全に溶解せず、1000℃以上ではMgの蒸発量が増加してしまうからである。Mg量が40~60at%の場合には、1000~1100℃とする。この場合は遷移金属の溶解に1000℃以上が必要となるからである。

【0024】また、上記設定温度での保持時間(反応時間)は、短かければ短かい程Mg蒸発量を押さえる点では有利であるが、短かすぎると、Mgが完全に溶解しないので、5~20分の範囲とする。

【0025】(4) casting  
上記所定の保持時間が過ぎたら、支持腕22を操作してるつば2を回転・傾斜させ、るつば2内の溶解物を鑄型3に流し込み、鑄造を行なう。鑄塊の温度が100℃以下になったのを確認してガスフローを終了し、扉12を開け、鑄型3内の合金を取り出す。

【0026】以下、上述の製造方法で実際に水素吸蔵合金を製造した例を実施例として以下に掲げる。

(実施例1) Mg<sub>2</sub>Niの合金組成となるように、MgとNiとの仕込み量が原子比で2:1となるように、Niを54.7g、Mgを45.3g、それぞれ準備する。原料のMgとNiとは、純度99.9%以上で、粒状(3~10mmφ)のものを用いた。

【0027】次に、Ni 54.7gをカーボン製のるつば2内に装填した。また、ひしゃく状容器41内にMg 45.3gを装填した。

【0028】次に、扉12を閉めて、真空ポンプ11によって真空チャンバー1内を50Paまで排気した。次に、真空チャンバー1にArガスを大気圧になるまで導入し、真空チャンバー1内をArガス雰囲気とした。ジルコニア系酸素濃度計により真空チャンバー1内の酸素濃度を測定したところ、酸素濃度は44ppmであつた。

【0029】次に、真空チャンバー1内がArガスで満たされて大気圧になったら、コック14aを開き、真空チャンバー1内を不活性ガスフロー雰囲気にする。ガスフロー量は2リットル/minの流速でArガスのフローを続けた。

【0030】次に、るつば内2に装填したNi原料の加熱を開始し、昇温速度40℃/minで920℃まで昇温した。昇温後、ひしゃく状容器41に装填していたMgを、加熱されたNiの入ったるつば2内に添加して1分以内のるつば2に蓋体23をしてるつば2を密閉し

た。  
【0031】Mgの添加後、920℃で5分間保持し、溶湯をカーボン製の鑄型3に注ぎ込み、鑄造した。鑄塊の温度が100℃以下になったのを確認してArガスのフローを終了し、扉12を開け、鑄型内の合金を取り出した。

【0032】得られた合金の組成及びMg蒸発率は、以下の結果となり、不純物の混入及び酸化を抑え、目的組成の合金となっていた。

Mg蒸発率：0.07wt%（仕込み量に対して）

合金組成：Mg；66.9at%、Ni；33.1at%

不純物量：酸素（O）；20ppm、炭素（C）；0.075wt%

また、この合金は、350℃、3MPa水素圧で、3.2wt%の水素を吸蔵し、十分な水素吸蔵能を有していることが確認できた。

【0033】（実施例2～9）次に、上述の製造方法で実際に水素吸蔵合金を製造した他の例を実施例2～9として掲げる。これらの実施例は、基本的工程は実施例1と同じであるので、その説明は省略し、主に実施例1と異なる点をまとめて図3の表に示した。なお、実施例2～3は、主成分であるNiとMg以外には、添加金属を用いない例であり、実施例4、5、8は、添加金属としてそれぞれCo、Mn及びCuをNiと一緒に仕込んだ例であり、実施例6は、添加金属としてのZnをマグネシウム投入の際に同時に添加した例であり、実施例7は、添加金属としてのLiをマグネシウム投入後に添加した例であり、実施例9は、添加金属としてのCaをマグネシウム投入の際に同時に添加した例である。すべての実施例において得られた水素吸蔵合金は優れた水素吸蔵能を有し、かつ、Mg蒸発量も極めて少ないことが分る。

【0034】（比較例）実施例と同様にMg、Niの合金組成となるように、MgとNiとの仕込み量が原子比で2：1となるように、それぞれの原料を準備する。原料のMgとNiとは、同様に純度99.9%以上で、粒

状（3～10mmφ）のものをを用いた。

【0035】次に、Ni54.7g、Mg45.3g及びハライド系フラックス5gをカーボン製のるつば2に装填した。加熱を開始し、途中、ハライド系フラックスを追加添加しながら20℃/minの昇温速度で965℃まで昇温した。昇温後、溶湯をカーボン製の鑄型に注ぎ込み、鑄造した。得られた合金は、350℃、3MPa水素圧で、1.9wt%の水素しか吸蔵せず、水素吸蔵能は不十分なものであった。また、得られた合金の組成（元素分析結果）やMg蒸発量は以下の通りであり、Mg蒸発量も多く、不純物も多いものであった。

合金組成：Mg；63.0at%、Ni；37.0at%

Mg蒸発率：16wt%（仕込み量に対して）

不純物量：

O；1.0wt%

Cl；約10wt%

K；320ppm

Na；94ppm

【0036】なお、上述の実施例においては、遷移金属とマグネシウム等との反応を真空溶解炉を用いて行なう例を示したが、これは、真空溶解炉の代わりに雰囲気制御できる炉であればどのようなものを用いてもよい。また、マグネシウム等を投入したり、添加金属を投入する手段として、ひしゃく状容器を用いたが、これも、原料を投入できるものであれば、どのようなものであってもよい。

【0037】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明は、マグネシウムと遷移金属とを主成分とするマグネシウム系水素吸蔵合金の製造方法において、原料の遷移金属をその融点以下でかつマグネシウムの融点以上の温度まで加熱した後に原料のマグネシウムを添加することを特徴とするもので、マグネシウムの蒸発量が少なく、組成ずれがなく、優れた性能を有するマグネシウム系水素吸蔵合金を歩留まりよく製造することを可能にしているものである。

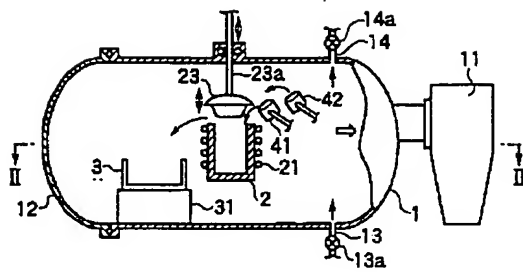
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態にかかるマグネシウム系水素吸蔵合金を製造する際に用いる真空溶解炉の構成を示す縦部分断面である。

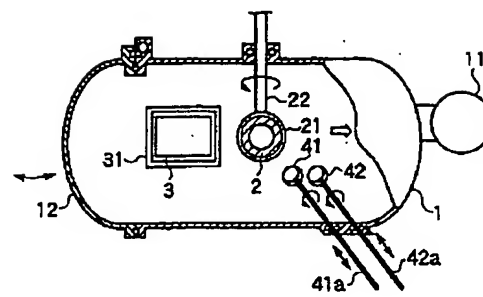
【図2】本発明の実施の形態にかかるマグネシウム系水素吸蔵合金を製造する際に用いる真空溶解炉の構成を示す横部分断面である。

【図3】実施例2～8の基本条件及び得られた水素吸蔵合金の組成等を表にして掲げた図である。

【図1】



【図2】



【図3】

実施例	仕込組成[at%]				設定温度 [℃]	保持時間 [分]	投入元素 (順番)	使用 ルツボ	焼成組成(分析値)[at%]				水素吸収量 [wt%]
	Mg	Ni	添加金属						Mg	Ni	添加金属		
2	66.7	33.3			1007	20	Mg	C	66.8	33.2			3.2
3	66.7	33.3			910	5	Mg	MgO	66.1	33.9			3.3
4	66.7	30.0	Co	3.3	900	5	Mg	MgO	67.3	29.4	Co	3.3	3.2
5	66.7	30.0	Mn	3.3	909	5	Mg	MgO	67.0	29.7	Mn	3.3	3.4
6	60.0	33.3	Zn	6.7	907	5	Mg, Zn同時	MgO	60.8	32.9	Zn	6.6	2.4
7	60.0	33.3	Li	6.7	907	5	Mg→Li	MgO	60.4	33.9	Li	5.8	3.0
8	75.0	22.5	Co	2.5	907	5	Mg	MgO	74.3	23.0	Co	2.7	4.1
9	60.0	33.3	Ca	6.7	911	5	Mg, Ca同時	MgO	63.4	30.8	Ca	6.8	3.4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

// C 2 2 C 23/00

C 2 2 F 1/00

識別記号

6 6 1

6 8 1

F I

C 2 2 C 23/00

C 2 2 F 1/00

テーマコード(参考)

6 6 1 C

6 8 1